

36

SURFACE-TREATED POLYSILMETHYLENE MOLDING AND SURFACE TREATMENT METHOD THEREFOR

Patent number: JP2000103882
Publication date: 2000-04-11
Inventor: MURAKAMI MASASHI; OGAWA TAKUYA
Applicant: DOW CORNING ASIA LTD
Classification:
- international: **C08G77/60; C08J7/00; C08G77/00; C08J7/00;** (IPC1-7): C08J7/00; C08G77/60; C08J7/00
- european:
Application number: JP19980272856 19980928
Priority number(s): JP19980272856 19980928

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000103882**

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart surface properties typified by water repellency to the surface of a molding by subjecting the surface of a molding contg., in the structural unit of the main chain, a silicon atom of which at least one substituent is arom. to laser irradiation to thereby specify the contact angle of the surface with water. **SOLUTION:** The surface of a polysilmethylene molding contg., in the structural unit of the main chain, a silicon atom of which at least one substituent is arom. is irradiated with an Nd:YAG laser having a wavelength of 1,064 nm or 532 nm. The mol.wt. of the polysilmethylene is not limited specifically, if it gives a solid high-molecular compd. The m.p. of the polysilmethylene is usually set at 100 deg.C or higher, pref. 200 deg.C or higher. The laser irradiation of the polysilmethylene molding can form a surface layer having a contact angle with water of 100 deg. or higher. Thus, selective adsorption control utilizing water repellency is made possible, and a stain-proofing treatment can be done irrespective of size and shape.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-103882
(P2000-103882A)

(43)公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 J 7/00	3 0 2	C 0 8 J 7/00	4 F 0 7 3
	C F J		C F J 4 J 0 3 5
C 0 8 G 7/60		C 0 8 G 7/60	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-272856

(22)出願日 平成10年9月28日(1998.9.28)

(71)出願人 000109185

ダウ コーニング アジア株式会社
東京都千代田区丸の内1丁目1番3号

(72)発明者 村上 正志

神奈川県秦野市尾尻389-3

(72)発明者 小川 ▲琢▼哉

神奈川県秦野市千村286-10

(74)代理人 10007/517

弁理士 石田 敬 (外4名)

Fターム(参考) 4F073 AA02 BA33 BA34 BB02 CA46
4J035 JA02 JB10 LA03 LB20

(54)【発明の名称】 表面処理されたポリシルメチレン成形体及びその表面処理方法

(57)【要約】

【課題】 ポリシルメチレン樹脂の表面を超撥水性にする。

【解決手段】 置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンの成形体の表面に波長が1064nm又は532nmであるNd:YAGレーザー光を照射する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体であって、水との接触角が 100° 以上である表面層を有するポリシルメチレン成形体。

【請求項2】 置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体の表面に、Nd:YAGレーザーを照射し、水の接触角を 100° 以上にすることを特徴とするポリシルメチレン成形体表面の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は耐熱性高強度材料であるポリシルメチレンからなる成形体の表面処理方法、特に、撥水処理方法および表面処理されたポリシルメチレン成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】有機高分子材料を実用化する時によく問題となるのは、その表面特性である。樹脂全体の特性を維持したまま表面を種々の方法で修飾して樹脂表面に何らかの官能基を導入し、これによって樹脂の機械的特性を変化させることなく材料の表面構造の関与する物性、例えば、接着、ぬれ、染色性、生体適合性等を改善する試みが多くの樹脂に試みられている。その手法として、官能基を有する高分子材料ではシランカップリング剤あるいはチタンカップリング剤等のいわゆるカップリング剤と称する化合物を表面官能基と反応させたり、プラズマ重合で有機超薄膜を形成させたり、火炎処理、コロナ、低温プラズマ等の物理的手法によって酸化構造を材料表面に導入して親水性を付与したり、あるいはこの後カップリング剤を作用させることが行われている。

【0003】近年、レーザー光を照射して、レーザー光に誘起された反応を利用した表面を改質する手法が開発されている。たとえばケイ素系高分子の例では、炭酸ガスレーザー照射によりポリジメチルシロキサン(ポリシロキサン)の表面をより疎水性にする方法が開示されている(M. T. Khorasani, H. Mirzadeh, P. G. Sammes, Radiat. Phys. Chem. 47(6), 881 (1996))。レーザー照射による改質には、選択性があること、処理雰囲気を選ばないこと、材質全体に及ぼす影響が少ないこと等の利点が挙げられている。

【0004】材料加工分野においては以前から炭酸ガスレーザーが使用されてきた。しかしこの方法は、大出力を発揮できるがガスレーザーのため装置が大きくなってしまふ。一方、近年、高出力のYAGレーザーがより短波長であること、装置が小型化することなどのことから普及している。さらに、YAGレーザーは波長が炭酸ガスレーザーよりも短く精密性が向上すること、その波長が通常の光学ガラスを収束系として利用できること、さらにシリカ系光ファイバーで伝送が可能のため、構成自

由度の高い加工装置として利用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ケイ素系高分子は、一般的に言って優れた絶縁性、アーク耐電性等の電気特性を有する高分子材料である。特に、ケイ素原子に芳香族基が置換したポリジフェニルカルボシランやポリジフェニルシロキサンは、上述の性質に加えて耐熱性にも優れているが、極性基を有しない高分子であるため表面構造に関与した物性に問題があった。一般に分子内に極性基を有しない高分子は表面構造に関与する物性、例えば、接着、ぬれ、染色性、生体適合性等に難があることは周知である。耐熱性高強度ケイ素系高分子は、これをエレクトロニクス分野に用いるとき、無機基材との密着性を向上させるための表面処理が必須である。

【0006】一方、近年多くの材料において表面への吸着等による汚染が問題になることが知られている。例えばスーパークリーンルームの様に 100 粒子/ m^2 以下のクリーン度が要求されることがある。その技術に 대응する技術として、撥水性表面を持つテフロン製のフィルターなどの表面特性を利用した粒子除去技術が知られている。

【0007】レーザーを用いたレーザー誘起表面反応を駆使して、ポリマー表面の物理的・化学的な性質を簡便にかつ効果的に変化させることができることが知られている。しかし、多くの高分子材料は 1064nm 近傍に強い吸収帯が無いため、加工が困難であるといわれている。しかし、レーザー誘起熱プロセスにとって、熱伝導性が悪い高分子系材料はそのプロセスを適用するのに最も好ましい特性を有する材料であるはずである。

【0008】本発明の目的は、ポリシルメチレンからなる成形体表面をレーザー照射により表面処理することにより、該表面の表面張力に変化を与えて、例えば、撥水性に代表される表面特性を付与する方法を提供することである。また、このような表面処理の施されたポリシルメチレン成形体を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体であって、水の接触角が 100° 以上である表面層を有するポリシルメチレン成形体によって達成される。このような成形体は、置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体の表面に波長が 1064nm あるいは 532nm のNd:YAGレーザー光を照射することによって得ることができる。

【0010】本発明方法に用いるポリシルメチレンは、置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンであり、このポリマーは結晶化して、融点を有する結晶性高分子となる。

結晶性を発現しうるケイ素原子上の芳香族置換基としては、フェニル、トリル、キシリル等のアリール基が挙げられる。また通常は、ケイ素原子上の2つの置換基は、いずれもアリール基であるものが選択される。具体的には、ポリジフェニルシルメチレン、ポリジトリルシルメチレン、ポリジキシリルシルメチレン等を挙げることができる。尚、結晶性を損なわない範囲であれば、該置換基の一部が芳香族基以外の置換基であっても構わない。このような置換基の構造は特に限定されるものではないが、例えば、水素原子または炭素数1以上4以下の直鎖状アルキル基等が好ましい。

【0011】本発明で成形体として用いるポリシルメチレンは、従来公知の方法にしたがって得ることができる。例えばポリジフェニルシルメチレン ($T_g = 140^\circ\text{C}$, $T_m = 350^\circ\text{C}$) の合成方法は、(N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, V. Zavyalov, Akad. Nauk SSSR., 162 (4) 824 (1965); V. A. Poletaev, V. W. Vdovin, N. S. Nametkin, Akad. Nauk SSSR., 208 (5) 1112 (1973); T. Ogawa, M. Tachikawa, N. Kushibiki, M. Murakami, J. Poly. Sci., Part A Polym. Chem., 33, 2821 (1995)) に詳述されている。また、ポリジフェニルシルメチレン薄膜の製造方法は (F. Rossignol, Y. Nakata, H. Nagai, S. Kanno, T. Okutani, M. Suzuki, N. Kushibiki, M. Murakami, T. Ogawa, Chem. Mater., 10, 2047 (1998)) に詳述されている。

【0012】これらのポリシルメチレンの分子量は、固体状の高分子化合物に与えるような分子量であればよく特に制約されるものではない。その融点は、通常、 100°C 以上、好ましくは 200°C 以上である。

【0013】上記ポリシルメチレンの製造原料となる芳香族置換ジシラシクロブタンは、例えばアウナー等の報告する方法により合成することができる (J. Auner, J. Grobe, J. Organomet. Chem., 188, 151 (1980))。即ちクロロメチルジフェニルシルクロリドを金属マグネシウム存在下で2量化することにより合成できる。因みに1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジシラシクロブタンの融点は $133 \sim 137^\circ\text{C}$ である。ジシラシクロブタンのケイ素上の置換基は必ずしも同一種の芳香族基である必要はない。その芳香族基の種類を変えることによってポリマーの結晶性あるいは物性が変化するため、目的用途に応じてケイ素原子上の置換基を適宜選択するとよい。

【0014】本発明において、ポリシルメチレン成形体はポリシルメチレンの融点もしくは軟化点より高い温度でのプレス成形あるいは射出成形等、熱可塑性樹脂で通常行われる成形法によって得ることができる。

【0015】本発明において、ポリシルメチレン成形体は必ずしも、フィルムのような独立したものである必要はなく、目的用途に応じて、種々の基板上に積層することができる。積層方法としては、ポリシルメチレンの溶液

を調製して、基板に塗布する方法、熱融着する方法、ポリシルメチレン成形体のフィルムを基板に張り付ける方法等を例示できる。具体的には、例えば、ポリジフェニルシルメチレンは 300°C 以上で、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン等に溶けるので、ポリジフェニルシルメチレン溶液を調製して、公知の塗布方法で製膜しないしは積層することができる。

【0016】特に薄膜が求められるときには、基板上に該ポリシルメチレンを与える含ケイ素環状化合物などの膜、例えば上記ジシラシクロブタンの膜を形成したのちに、上記の公知の方法により重合することによって本発明のポリシルメチレンの膜を得ることもできる。前記ジシラシクロブタン膜は、好適には、蒸着法により形成される。この場合には、ジシラシクロブタンを減圧下に置いて加熱気化させ、基板上に堆積させる。この方法においては、基板表面を蒸着速度を速めるため、ジシラシクロブタンが開環反応を起こさない温度に加熱しておいても構わない。前記蒸着法には、スパッタ法や、CVD法、真空蒸着法等が含まれる。

【0017】基板上にジシラシクロブタン膜を形成する他の方法としては、ジシラシクロブタンの有機溶媒溶液を公知の方法により製膜する方法が挙げられる。ジシラシクロブタンを溶解させるための溶媒としては、芳香族炭化水素；ハロゲン化炭化水素；及びエーテル類等の有機溶媒が挙げられる。ジシラシクロブタン膜の厚さは重要ではなく目的用途に応じて設定される。

【0018】前記基板としては、一般には有機、無機に関わらず、基板の熱変形温度が重合時の温度以上であり、且つ又、上記方法によるジシラシクロブタンの皮膜が形成可能ならば何らの問題も無く使用できる。例えば、有機基板としてはエポキシ樹脂やフェノール樹脂等が代表的に例示できる、無機基板としてはガラス、金属、セラミック等が挙げられる。基板の表面形状は平面状や曲面状、球面状等の各種の形状であることができる。

【0019】添加剤として着色剤の使用は一向に構わない、レーザー光の反射を抑え、光エネルギーの有効な吸収を可能とする着色剤の使用は処理の作業性を向上する。また可塑剤、酸化防止剤等の樹脂添加剤の使用もレーザー処理を妨げない限り何らの問題も無く使用できる。これら添加剤は単独にはケイ素樹脂中に5容量%を超えない範囲で含有されていることが樹脂の成形性、強度を維持する上で好ましい。

【0020】従来、YAGレーザーを用いた表面改質においては、 1064nm の波長の光が使用されてきたが、本発明におけるポリシルメチレン成形体の表面処理には、発信波長として、 1064nm または 532nm のいずれかの波長のYAGレーザーが使用される。一般には、穴あけ、スポット溶接等にはミリ秒、マーキングにはサブミリ秒のパルスレーザーを、CWレーザーは電子機器

のハンダ付け等に使用されている。マーキングに例示されるように表面改質にはパルスレーザーの使用が好ましい。

【0021】本発明では、典型的な芳香族基置換ポリシルメチレンであるポリジフェニルシリレンメチレンの場合、レーザー出力を $180\text{mJ}/\text{cm}^2$ /パルスとしたときにもっとも効率よく表面改質ができ、300パルスの照射によりポリシルメチレン成形体表面の水の接触角を、照射前の 76° から照射後 160° 程度まで大きくすることができる。この値は、最も疎水性の大きい樹脂といわれるテフロンRの水の接触角 115° より大きいものであり、超撥水という分類に属するものである。ポリシルメチレン成形体の場合、他の知られている例とは異なりYAGレーザーの波長が 532nm である時も機能するばかりか、 1064nm の場合よりもより低出力でも同様の処理が可能である。当然のことながら波長が短いほど焦点のボケが少なくなるため処理精度があがることは自明である。

【0022】実施例1（分析例1）に示した様に、本発明方法によるYAGレーザー照射後のポリジフェニルシルメチレン表面は、照射前に比べて、フェニル基に由来する炭素原子の割合自体は減少するものの、ケイ素原子に対する割合は増加することが、該表面に対するX線光電子分光（XPS）分析で明らかになった。具体的には表2から、C/Siの値の増大が顕著であることがわかり、このことが撥水効果の発現に関与していることが示唆される。

【0023】本発明方法によれば、置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体の表面を、水との接触角が 100° 以上、好ましくは 115° 以上、より好ましくは 120° 以上、最も好ましくは 140° 以上にすることができる。

【0024】本発明の表面処理方法は、空气中、不活性雰囲気中等で広く実用可能な方法である。また、レーザー照射は通常室温で行われることが多いが、必要に応じて被照射物を冷却もしくは加熱しながら照射することができる。一般的には被照射物の熱変形温度以下の温度範囲でレーザーによる表面改質が可能である。さらにレーザー表面改質の大きな利点は、その処理速度が大きいこと

と、処理を低温で行なえるため熱膨張に伴って発生するクラックや形態構造変化を低減できること、処理による組成変化をごく表面領域にとどめることができるなどがあげられる。したがってエラストマーなどに対しても高精度かつ寸法変化の少ない照射処理ができるという利点もある。とくにNd:YAGレーザーは、レーザー媒質のNd:YAGの優れた結晶品質、安定性、取り扱いの容易さから、産業用固体レーザーとして広く用いられている。またその発振波長は通常の光学ガラスを収束系として使用できることや、シリカ系光ファイバーで伝送が可能のため、このレーザーは加工装置としての構成の自由度が高いという利点がある。このことからマスク図形をレーザー光収束系によって樹脂表面に転写刻印できることが知られている。これらのレーザー表面処理・加工法が本発明に適用可能である。

【0025】次に本発明の好ましい実施態様を示す。（実施態様）置換基の少なくとも1つが芳香族基であるケイ素原子を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンからなる成形体の表面に、波長が 1064nm または 532nm であるNd:YAGレーザーを照射し、水の接触角を 100° 以上にすることを特徴とするポリシルメチレン成形体表面の表面処理方法。

【0026】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳述する。

【0027】（実施例1）ポリジフェニルシルメチレンを 400°C で $50\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力をかけプレス成形して厚さ 0.5mm 、直径 12mm の試験片を得た。これを熱プレスして、厚さ $100\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。Qスイッチ付Nd:YAGレーザー（Model 5011 DNS10 BMインダストリー社製）を用い、 1064nm 又はその半分の長さの 532nm 波長のレーザーパルス（パルス幅 6ns ）を、上記の方法で得たポリジフェニルシルメチレンフィルムに、表1に示したレーザー波長、エネルギー、パルス数で、空气中で照射した。試験片の照射部を接触角測定装置（FACE Contact-Angle Meter CA-D型 協和界面科学製）により液滴法による水との接触角を測定した結果を表1に示す。

【0028】

〔表1〕

番号	レーザー波長 (nm)	照射エネルギー (mJ/cm^2 /パルス)	照射パルス数 (パルス)	水との接触角 (度)
1	--	--	--	76
2	532	70	100	154
3	1064	180	300	160

【0029】（分析例1）上記実施例1で 1064nm のレーザー光を照射したサンプルの照射部と、未照射部での化学組成変化をX線光電子分光分析（分析条件：X線アノード：Mg15kV 300W、エネルギー分解能：

0.98eV ($\text{Ag } 3d_{5/2}$)、真空度： $<1 \times 10^{-9}\text{torr}$.)により分析した。検出元素と定量値（単位：atom%）及びC/Si値を表2に記す。

【0030】

〔表2〕

	C	Si	C/Si
① 未照射部	92	7	13
② 照射部	84	4	21

①, ②とも残部は酸素が検出された。

【0031】(実施例2)再結晶により精製した1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジシラシクロブタンをシリコンウエハー上に真空蒸着 (10^{-3} torr) して厚さ4ミクロンの膜を形成した。これをアルゴン雰囲気下で280℃に加熱して重合させた。精製した膜の赤外吸収スペクトルを測定した。ジシラシクロブタンの4員環構造のC-Si結合に基づく 937cm^{-1} の吸収が消失し、ポリシルメチレンのC-Si結合に基づく 1074cm^{-1} 、 1051cm^{-1} 、 779cm^{-1} の吸収が出現したことによりテトラフェニルジシラシクロブタンが開環重合

〔表3〕

番号	レーザー波長 (nm)	照射エネルギー (mJ/cm^2 /パルス)	照射パルス数 (パルス)	水との接触角 (度)
1	--	--	--	75
2	532	70	100	150
3	1064	180	300	158

【0034】

【発明の効果】本発明により、少なくとも置換基の1つが芳香族基であるケイ素を主鎖構成単位に含むポリシルメチレンの成形体の表面を、非常に撥水性にする方法が確立された。また、本発明により超撥水性を利用した選択的吸着制御が可能となり、大きさ、形状を問わない防汚処理が提供できる。超撥水パターンは印刷基板としての応用が考えられる。使用する基板によっては大面積から微小なものまで、その形状、材質は自由に選べるので曲面への印刷も可能な印刷基板が可能となる。さらにレ

したことが確認された。また同赤外吸収スペクトルは実施例1の既知の方法で得たポリジフェニルシルメチレンと同じであった。

【0032】上記の方法で得たシリコンウエハー上のポリジフェニルシリレンメチレン膜にQスイッチ付Nd:YAGレーザー (Model 5011 DNS10 BMインダストリー社製) を用い1064nm及びその半分の長さの532nmの波長のレーザーパルス (パルス幅6ns) を、表3に示したレーザー波長、エネルギー、パルス数で、空气中で照射した。試験片の照射部を接触角測定装置 (FACE CONTACT-ANGLE Meter CA-D型 協和界面科学製) により液滴法による水との接触角を測定した結果を表3に示す。

【0033】

レーザー光収束系の併用により微細な超撥水パターンの作成やその応用としてはマイクロマシンの部品、パーツ、センサー等の表面処理等の広い分野が可能である。すなわち、この超撥水パターンを無電解メッキ等の処理を行うことで微細プリント配線や、微細電極の作成が可能となり、マイクロマシンの素材やセンサーとして応用が考えられる。更に、超撥水による防汚効果は特に精密機器や医療用のマイクロマシン素子や流体回路の微小部品の表面処理としての応用が考えられる。